

機能性側鎖基をもつ易剥離性粘着剤の開発

長崎大学大学院工学研究科

山口 聡士

側基に長鎖アルキル基を有するポリマーは、側鎖結晶性部位が温度変化により可逆的に配向構造から無秩序構造へ相転移を起こす。この相転移温度の前後では、ポリマーの貯蔵弾性率 G' が大きく変化するため、側鎖結晶性部位の相転移をトリガーとした温度応答性粘着剤の開発が可能となる。

このような粘着剤は、大きく2つの型に分類できる。1つは“Cool-Off” (CO) 型粘着剤であり、もう1つは“Warm-Off” (WO) 型粘着剤である。CO 型粘着剤は、結晶性部位となる長鎖アルキル基が主骨格に結合した分子量 500 kDa 以上のアクリル系ポリマーである。温度上昇によりこの結晶性部位が融解した時に粘着力を発現し、温度低下により再結晶化することで粘着力を失う。WO 型粘着剤は、室温で粘着性をもつベースとなる粘着剤樹脂 (BR) に分子量 10 kDa 程度の側鎖結晶性ポリマーが WO 成分 (WOC) として分散した構造をもつ。この粘着剤は、室温では一定の粘着力を有するが、WOC の相転移温度以上では粘着力を失う。これらの粘着剤は、工業製品の加工プロセスにおける部材の仮固定剤として使用されている。

CO 型粘着剤が使用される加工プロセス温度は 200℃ 以上になることも多く、高い耐熱性が求められている。しかしながら、一般的なアクリル系粘着剤と同様に 100℃ 以上では主鎖の流動性の増加による粘着力の低下や凝集破壊が生じやすい。さらに 200℃ 以上の高温通過後では熱劣化による粘着物性の不可逆な変化が生じ、低温での剥離性を失う。したがって、耐熱性を付与し、かつ易剥離性をもつ粘着剤の開発が望まれている。一方、WO 型粘着剤については報告が少なく、WO 機能発現のメカニズムについてはまだ解明できていない。また、WO 型粘着剤を仮固定剤として用いる場合には、さまざまな被着体に対して WO 機能を発現する必要があるが、WO 型粘着剤の被着体依存性についてもわかっておらず、相溶性パラメータや表面自由エネルギーを考慮した分子設計に基づく系統的な粘着剤の分子設計とそれらを用いた粘着特性の検討が必要である。

本研究では、(1) 耐熱性と易剥離性を併せもつ機能性粘着剤の開発と (2) 急峻な融解特性をもつ WOC、色素を導入した WOC および被着体との相溶性パラメータや表面自由エネルギーを考慮して分子設計した BR を用いた WO 型粘着剤の WO 機能の向上とメカニズムの解明を目的とした。

(1) CO 機能と耐熱性の両方を併せもつてであろうと予想される 3 種類の粘着剤を分子設計した。1 つ目はメソゲン基を導入したアクリル系粘着剤、2 つ目は長鎖アルキル基を導入したシリコーン系粘着剤、3 つ目はメソゲン基を導入したシリコーン系粘着剤である。メソゲン基の導入は剛直な芳香族構造に由来する凝集性と耐熱性を示し、シリコーン粘着剤の利用は高い結合エネルギーをもつシロキサン骨格に由来する熱安定性を示すと考えた。結果として、メソゲン基含有アクリル系粘着剤では空気中での熱分解が抑制され、250℃の高温加熱後においても CO 機能を維持することが分かった。また、長鎖アルキル基を導入したシリコーン粘着剤では 200℃までは空気中で分解せず、安定した粘着力を有した。しかしながら、シロキサン骨格をもつにも関わらず、200℃以上では急激に長鎖アルキル基が熱分解してしまう事が分かった。一方、メソゲン側鎖を有するポリシロキサンでは一般的なシリコーン粘着剤と同程度の温度領域まで熱分解が抑制されており、メソゲン基の導入が耐熱性向上に効果があることが分かった。

(2) WO 機能のメカニズムと被着体依存性について検討するため、グラフト共重合によって熱特性を変化させた WOC を合成して粘着物性との相関を調べた。さらに、加熱前後や加熱中の WOC 分散状態の観察から、熔融 WOC の熱挙動と WO 機能発現の関係を調べた。さらに、一般に使われる種々の無機材料や高分子材料に対する粘着特性を調べた。その結果、側鎖結晶部位をグラフト化して結晶ドメインの大きさを制御することで、より急峻な WO 機能を得られることがわかった。さらに、粘着剤表面に分散した WOC が融解した際に、粘着剤／被着体界面に濡れ広がる様子は観察されなかったことから、粘着剤表面に分散した熔融 WOC に剥離応力が集中し、剥離を容易にしていると考えた。また、WO 型粘着剤には被着体選択性があり、非晶性極性ポリマーでは WO 機能を発現しないことが明らかとなった。そこで、構造変更により極性を大きく変えた 2 種の WO 型粘着剤を作製し、非晶性極性ポリマーでの WO 機構の解明と被着体依存性の低減を試みた。その結果、粘着剤と被着体の分子間相互作用を低減することで非晶性極性ポリマーに対しても WO 機能が発現することを示した。さらに、WO 機能発現に影響する分子間相互作用の指標として接着仕事と Hansen 溶解度パラメータが有用であることが分かった。

Development of Easily Peelable Pressure Sensitive Adhesives Bearing Functional Side-Chain Groups

Nagasaki University Graduate School of Engineering
Satoshi Yamaguchi

A polymer bearing a long-alkyl side-chain group undergoes reversible order-disorder transition of the side-chain crystalline unit. This reversible transition can be used for the design and development of functional and thermosensitive pressure sensitive adhesives (PSAs) because the storage modulus of the polymer drastically changes below and above the phase transition temperature. There are two types of the thermosensitive PSAs: cool-off (CO) and warm-off (WO) types. The CO type PSA is an acrylic polymer bearing a long-alkyl side-chain group as a side-chain crystalline unit and this polymer has high molecular weight (> 500 kDa). The CO type PSA shows its adhesion when the crystalline unit is melted by a rise in temperature and loses its adhesion when the crystalline unit is recrystallized by a fall in temperature. The WO type PSA consists of an adhesive resin (BR) and low-molecular weight side-chain crystalline acrylic polymer as a WO component (WOC). The WO type PSA shows its adhesion at room temperature and loses it above the melting temperature of the crystalline unit of WOC. These thermosensitive PSAs are used as adhesives for temporary adhesion in manufacturing processes. In the case of CO type PSAs, the processes often require a working temperature over 200°C . In general, however, heating over 100°C results in the decrease of the adhesion strength and cohesive failure often occurs. Moreover, heating over 200°C results in decomposition of the PSAs, causing disappearance of the CO function. Therefore, a PSA, which can attach on an adherend at high processing temperature over 200°C and detach easily from the adherend without damage, is eagerly desired. On the other hand, reports are hardly available regarding to the WO type PSAs. Consequently, the mechanism of WO function is not fully understood. In addition, adherend dependence is also poorly understood although the WO function is required to appear with a variety of adherends in manufacturing processes. Therefore, systematic molecular design of PSAs based on solubility parameter and surface free energy and evaluation of its adhesive properties are needed.

This study was made (1) to develop CO type PSAs with both heat resistance and easy peelability and (2) to improve the WO function and clarify the mechanism of WO function by using WO type PSAs containing a WOC with sharp melting property, a WOC bearing an azo

group and BRs designed from solubility parameter and surface free energy.

- (1) To overcome the problems for the CO type PSA, we synthesized three types of PSAs: (i) an acrylic PSA bearing a mesogenic group, (ii) a silicone PSA bearing a long-alkyl side-chain unit, and (iii) a silicone PSA bearing a mesogenic group. Mesogenic groups possess high heat resistance due to their aromatic structure; silicone PSAs also show high heat stability originated from the main back bone of siloxane with high bond energy. As the results, we have found that all PSAs possess the CO function. Especially, the acrylic PSA bearing a mesogenic group kept the CO function even after heating at 250°C for 2 h. The silicone PSA bearing a long-alkyl side-chain unit was stable and showed enough adhesion up to 200 °C. However, decomposition from the long-alkyl group rapidly occurred over 200 °C. On the other hand, the silicone PSA bearing a mesogenic group showed high heat resistance comparable to a common silicone PSA. This result suggests that introduction of mesogenic groups into the terminal of alkyl side group is effective to improve the heat resistance.
- (2) To clarify the mechanism of WO function and find out the adherend dependence, we performed three studies; (i) We synthesized a WOC by graft copolymerization and evaluated the correlation between the heat property of the WOC and peel performance of the PSA containing this WOC, (ii) We observed the dispersion morphology of the WOC before/after peeling from the adherends and during heating of the PSA laminated at adherend, and (iii) We examined the WO function at general organic or inorganic substrates. As the results, the PSA containing a copolymer grafted with a side-chain crystalline acrylic macromonomer showed sharp WO function by controlling the size of crystal domain. In the *in-situ* observation using the azo WOC, no spreading of WOC melt into the interface between adhesive and adherend was observed. Therefore, it is presumed that stress concentration at the melting WOC dispersed at the surface of the PSA makes peeling easily. We found out that WO function showed adherend selectivity, and no WO function was observed with non-crystalline polar polymer adherend. Therefore, we attempt to elucidate the mechanism of WO function and reduce the adherend selectivity using two types of PSAs which consist of different amount of polar monomers. As the result, a PSA has high amount of low polar monomers showed WO function with non-crystalline polar polymer adherend. We also found that Work of Adhesion and Hansen Solubility Parameter are useful as indicators of intermolecular interactions between a WO type PSA and adherend.